

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
 EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
 Intellectuelle
 Bureau international



(43) Date de la publication internationale
 1 avril 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/026032 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **A01N 41/12**

(21) Numéro de la demande internationale :
 PCT/FR2003/002725

(22) Date de dépôt international :
 16 septembre 2003 (16.09.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
 02/11605 19 septembre 2002 (19.09.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **ATO-FINA** [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **AUBERT, Thierry** [FR/FR]; 24, rue de Suède, F-64000 Pau (FR). **AUGER, Jacques** [FR/FR]; 17 bis, rue de la Morellerie, F-37250 Veigne (FR).

(74) Mandataire : **GRANET, Pierre**; Atofina-Département Propriété Industrielle, 4-8, cours Michelet-La Désense 10, F-92091 Paris La Defense Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

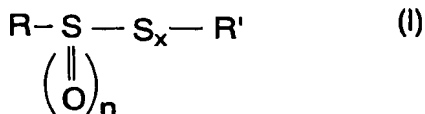
Publiée :

- sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: PESTICIDAL TREATMENT OF STORED GOODS, ENCLOSURES, STRUCTURES AND WORKS OF ART, WITH SULPHUR COMPOUNDS

(54) Titre : TRAITEMENT PESTICIDE DES DENREES STOCKEES, ENCEINTES, STRUCTURES ET OEUVRES D'ART AVEC DES COMPOSES SOUFRES



spraying them directly onto the material to be treated.

(57) Abstract: The invention relates to the pesticidal treatment of stored goods, enclosures, structures and works of art. According to the invention, a volatile sulphur compound of general formula (I) is used, wherein R represents an alkyl radical or an alkenyl radical comprising 1-4 carbon atoms, n is equal to 0, 1 or 2, x is a number ranging from 0 to 4, and R' represents an alkyl radical or an alkenyl radical containing 1 - 4 carbon atoms or, only if n = x = 0, a hydrogen atom. The sulphur compounds (especially dimethyldisulphide) are applied by

(57) Abrégé : Pour le traitement pesticide des denrées stockées, des enceintes, structures et oeuvres d'art, l'invention propose d'utiliser un composé soufré volatil de formule générale (I) : dans laquelle R représente un radical alkyle ou alcényle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, n'est égal à 0, 1 ou 2, x est un nombre allant de 0 à 4, et R' représente un radical alkyle ou alcényle contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou, seulement si n = x = 0, un atome d'hydrogène. Ces composés soufrés (en particulier le diméthylsulfure) sont appliqués par nébulisation directement sur le matériel à traiter.



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

DESCRIPTION

TRAITEMENT PESTICIDE DES DENRÉES STOCKÉES, ENCEINTES, STRUCTURES ET ŒUVRES D'ART AVEC DES COMPOSÉS SOUFRÉS

La présente invention concerne le domaine du traitement pesticide des denrées stockées, des enceintes et structures, et des œuvres d'art et a plus particulièrement pour
5 objet un traitement pesticide par nébulisation à l'aide de composés soufrés.

Actuellement, le traitement pesticide des denrées stockées, enceintes, structures et œuvres d'art, est effectué essentiellement selon deux techniques :

- La fumigation, utilisant en particulier le bromure de méthyle (BM) et la
10 phosphine (PH_3) qui agissent à l'état gazeux sur la chaîne respiratoire des organismes visés,
- Les traitements dits « de contact », utilisant par exemple des insecticides organophosphorés, en particulier le dichlorvos, qui agissent à l'état condensé directement sur les organismes visés.

15 Le bromure de méthyle (BM) présente à l'état gazeux d'excellentes propriétés nématicide, fongicide, insecticide et bactéricide. Malheureusement, ce composé contribue à l'appauvrissement de la couche d'ozone et, conformément à l'accord de Montréal (1992), il ne devra plus être utilisé en 2005 dans les pays industrialisés. La phosphine (PH_3) présente des inconvénients majeurs comme sa toxicité, la durée des
20 traitements et la corrosion des équipements dans lesquels ce composé est mis en œuvre (Pest Control (1999) Vol. 67 (1) p. 46).

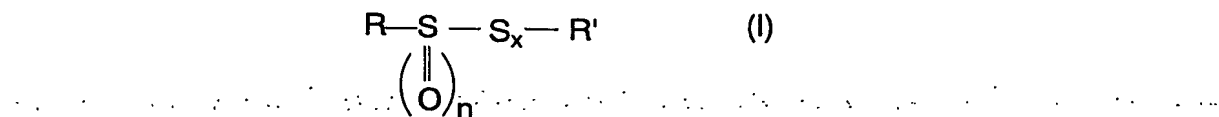
Par ailleurs, les composés organophosphorés ont un spectre d'activité réduit à leur action insecticide et sont générateurs de résidus toxiques. En outre, comme ils n'agissent que par contact directement avec les organismes visés, ils ne peuvent
25 atteindre les formes dites cachées de ces organismes ; aussi, les œufs et les larves des insectes situés à l'intérieur des grains de blé ou de maïs ne sont pas tués par l'insecticide. Ce type de traitement est nettement moins efficace.

Il apparaît donc un besoin urgent de proposer aux utilisateurs des solutions alternatives efficaces et les plus respectueuses possibles de l'environnement. Des
30 exemples de produits fumigants en développement pour ces applications sont connus et sont décrits dans différents articles, notamment dans World Grain, Feb. 2001 p. 28-30 et Crop Prot (2000) 19 (8-10) p. 577-582 ; mais les solutions envisagées présentent

également des inconvénients majeurs comme leur coût élevé (iodure de méthyle), leur faible disponibilité (oxysulfure de carbone) ou leur toxicité (fluorure de sulfuryle).

Une autre famille de composés, les produits soufrés issus des effluves de certains végétaux, par exemple les Allium, est également connue pour son activité pesticide et répulsive et a déjà fait l'objet de nombreuses publications (Ecologie (1994) 5 25(2), p93-101, Ed. Tec. et Doc., Biopesticides d'origine végétale (2002) p77-95, Insect Sci. Applic. (1989)10(1), p49-54, Pestic. Sci. (1999), Vol 55, p197-218). L'utilisation de ces composés soufrés comme fumigants dans l'application principale envisagée, le traitement des denrées stockées, n'a pu être réalisée qu'avec une technique bien particulière qui est décrite dans la demande de brevet FR-A-2 779 615 déposée en 1997 : la circulation de gaz en boucle dans un silo étanche au moyen d'une pompe. En effet, il est essentiel qu'un fumigant pour le traitement des denrées stockées diffuse rapidement sous la forme gaz dans la masse à traiter. Or, il a été démontré par la demanderesse que ces produits soufrés diffusent trop lentement de manière spontanée dans une masse de grains, entraînant des différences importantes de concentration en gaz à l'intérieur de cette masse et donc une inefficacité du traitement. La solution proposée dans la demande de brevet précédemment citée, consistant à entraîner le gaz actif dans un flux d'air ou d'air enrichi en CO₂ est une technique coûteuse, non disponible sur la plupart des installations existantes et difficilement applicable en raison du manque d'étanchéité de la majorité des installations de stockage de denrées. 15 20

Il a maintenant été trouvé que les composés soufrés de formule générale :



dans laquelle R représente un radical alkyle ou alcényle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, n est égal à 0, 1 ou 2, x est un nombre allant de 0 à 4, et R' représente un radical alkyle ou alcényle contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou, seulement si n = x = 0, un atome d'hydrogène sont des fumigants particulièrement intéressants pour le traitement des denrées stockées lorsqu'ils sont appliqués par nébulisation comme les insecticides de contact. La présente invention a donc pour objet un traitement pesticide des denrées stockées, caractérisé en ce que l'on applique par nébulisation au moins un composé soufré volatil de formule (I). Les composés soufrés de formule (I) sont tous 25 30

suffisamment volatils pour passer rapidement dans les conditions habituelles de température et de pression, de l'état liquide à l'état gazeux dans lequel ils sont actifs. La technique de nébulisation présente l'avantage d'appliquer les composés soufrés directement à l'endroit où ils doivent agir, ce qui résout le problème de leur diffusion spontanée trop lente dans la masse à traiter. De plus, elle peut être utilisée dans des installations d'étanchéité imparfaite et dans les équipements existants destinés à l'application des insecticides de contact.

Les composés soufrés de formule (I) présentent non seulement des propriétés pesticides vis à vis des insectes, champignons, bactéries, virus, nématodes, arachnides et rongeurs mais aussi des propriétés répulsives vis à vis des insectes, arachnides et rongeurs.

Ils conviennent donc parfaitement bien pour le traitement pesticide et/ou répulsif des denrées stockées sèches ou humides, telles que le blé, le maïs, le riz, les pommes, les fruits secs et les produits transformés secs comme par exemple les aliments pour animaux, des enceintes et structures, telles que les silos, le bois d'œuvre, les structures en bois dont celles utilisées pour la culture des champignons, y compris les traitements de quarantaine. L'invention concerne aussi les composés de formule (I) appliqués par nébulisation pour le traitement pesticide et/ou répulsif des œuvres d'art et autres objets de valeur issus de produits végétaux ou animaux, telles que par exemple les peintures, sculptures et tissus.

Comme substituts au bromure de méthyle, les composés de formule (I) sont d'autant plus intéressants que certains sont déjà présents dans la nature en provenance de la dégradation naturelle des crucifères et des alliums. En particulier, les thiosulfates, inclus dans la formule générale (I), sont des produits émis naturellement lorsque l'on broie des alliums et, à ce titre, peuvent être utilisés en agriculture biologique pour le traitement des denrées stockées. D'autre part, ne contenant pas d'atomes d'halogène générateurs de radicaux halogénés responsables de la destruction catalytique de l'ozone stratosphérique, les composés de formule (I) sont sans danger pour la couche d'ozone.

Comme exemples non limitatifs de radicaux R et R', on peut citer les radicaux méthyle, propyle, allyle et 1-propényle. Parmi les composés de formule (I), on préfère les composés pour lesquels $n = 0$. D'autres composés préférés sont les disulfures ($n = 0$, $x = 1$) et plus particulièrement le diméthyldisulfure (DMDS).

Les composés de formule (I) peuvent être utilisés à l'état pur ou sous diverses formes qui, selon la nature du composé (I), peuvent être une émulsion aqueuse, une microémulsion, un produit microencapsulé, une solution dans l'eau ou dans un solvant organique, Toutes ces formulations peuvent être réalisées selon des méthodes bien
5 connues de l'homme du métier.

Les solvants organiques utilisables pour dissoudre les composés de formule (I) selon l'invention sont les hydrocarbures, les alcools, les éthers, les cétones, les esters, les solvants halogénés, les huiles minérales, les huiles naturelles et leurs dérivés ainsi que les solvants polaires aprotiques tels que le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde ou
10 la N-méthylpyrrolidone. Conviennent particulièrement bien les solvants biodégradables, plus particulièrement les esters méthyliques des huiles de colza et de soja.

Les composés de formule (I) sont appliqués, sous les formes décrites précédemment selon la méthode connue par l'homme de l'art pour les insecticides de contact, par nébulisation du produit pur ou formulé directement sur le matériel à traiter,
15 dans une atmosphère d'air pur ou d'air enrichi en CO₂.

Les doses de composés (I) à utiliser pour obtenir l'effet désiré doivent atteindre un objectif en terme de CT, c'est-à-dire du produit de la concentration C en matière active dans l'air et du temps T pendant lequel on laisse le produit agir. Le produit CT indique la dose cumulée de composé actif à laquelle sont soumis les organismes
20 pathogènes pendant le traitement. L'objectif est d'atteindre une valeur de produit CT, dite CT létal, correspondant à la destruction totale des organismes visés. Pour un traitement optimal, la valeur du produit CT létal doit être atteinte le plus rapidement possible et de façon la plus homogène possible dans la masse ou sur le matériau à traiter ; ceci est obtenu grâce la méthode d'application par nébulisation du composé.

25 Les CT létaux se situent généralement entre 20 et 200 ghm⁻³ et dépendent de la nature du composé (I), du niveau d'infestation, de la nature de l'organisme visé, du type de matériel à traiter, de la ventilation des enceintes.

Une fois l'effet létal obtenu, le produit (I) est éliminé par ventilation et ne génère donc aucun résidu sur le matériel à traiter.

30 Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1 (comparatif)

Dans cet exemple, on utilise comme composé de formule (I) le diméthyldisulfure (DMDS) et on étudie sa diffusion spontanée dans un silo de grains de blé.

5 Matériel et méthode :

Température : 20 °C

Dimension du silo :

- hauteur totale : 80 cm
- diamètre : 46 cm
- 10 - volume total : 130 l
- taux de remplissage : 80 % soit 79 kg de blé
- hauteur de grains : 72 cm

On dépose le DMDS pur à une concentration de 30gm^{-3} à la surface des grains à l'aide d'une seringue.

- 15 On mesure ensuite par chromatographie en phase gazeuse en fonction du temps (en heures) les concentrations en DMDS sous la forme gazeuse à la surface du silo de grains de blé où est introduit le DMDS (point A : 0 cm), ainsi qu'à 36 cm en-dessous du niveau des grains dans le silo (point B : - 36 cm) et à l'extrémité inférieure du silo (point C : - 72 cm).

- 20 On détermine les produits CT des concentrations C de DMDS par les temps de mesure T aux différents points de mesure sur une durée de 3 jours. On trouve ainsi les valeurs de CT en ghm^{-3} indiquées dans le tableau 1.

Tableau 1

25

| Temps (jours) | CT | | |
|------------------|-----|-----|----|
| | A | B | C |
| 1 | 542 | 46 | 4 |
| 2 | 630 | 80 | 14 |
| 3 | 821 | 180 | 62 |

Les produits CT du DMDS ne sont pas homogènes dans toute l'épaisseur du silo, même après un long temps de séjour. Les conditions d'application du DMDS dans cet exemple ne permettent pas d'obtenir une diffusion spontanée suffisamment rapide du fumigant.

Exemple 2

Cet exemple qui n'utilise pas l'application par nébulisation, permet d'obtenir un gradient de concentration sur la hauteur de l'enceinte et de déterminer ainsi les valeurs de produit CT létal dans un silo de grains de blé infestés des deux organismes pathogènes habituellement reconnus comme ravageurs principaux des denrées stockées. Ces deux organismes sont Sitophilus Granarius et Sitophilus Orizae.

Matériel et méthode

Température : 20 °C

10 Dimension du silo :

- hauteur totale : 40 cm
- volume total : 3,3 l
- taux de remplissage : 75 % soit une hauteur de grains d'environ 33 cm

On dépose 99 mg de DMDS pur à la surface des grains à l'aide d'une seringue.

15 Les échantillons prélevés sont constitués de ballots de 50 g de blé contenant tous les stades de développement des organismes pathogènes. A l'issue du dégazage par aération du silo aux temps T, les ballots de blé sont tamisés et les adultes sont comptabilisés juste après le tamisage (J+0) et après 14 jours (J+14). Le blé renfermant les autres stades de développement est ensuite observé durant 5 semaines.

20 On détermine les produits CT des concentrations C de DMDS par les temps de mesure T et l'on suit en fonction de ces produits CT l'efficacité du traitement vis à vis des 2 organismes pathogènes étudiés pour tous les stades de développement. Les résultats sont exprimés :

- en pourcentage de mortalité des adultes aux temps (J+0) et (J+14).
- 25 - en pourcentage de réduction d'émergence nette (% REN) par rapport à un lot témoin non traité pour les différents stades de développement de ces organismes (c'est à dire œufs et 2^{ème} génération, œufs et larves I^{er} stade, larves 1^{er} et II^{er} stades, larves II^{er} et III^{er} stades, larves III^{er} et IV^{er} stades, larves IV^{er} stade et nymphes), qui correspond à la formule suivante :

30 $\% \text{ REN} = (\text{Nombre d'insectes émergés vivants du lot témoin} - \text{Nombre d'insectes émergés vivants du lot traité}) / (\text{Nombre d'insectes émergés vivants du lot témoin}).$

A - Cas de Sitophilus Granarius

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2

5

| CT | % mortalité des adultes | | % REN pour les différents stades du lot traité au DMDS | | | | | | Total | |
|-------|-------------------------|------|--|--------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|------|
| | J+0 | J+14 | Oeufs et 2° génération | Oeufs et Larves I° stade | Larves I° et II° stade | Larves II° et III° stade | Larves III° et IV° stade | Larves IV° stade et Nymphe | Nbre d' insectes émergés | % RE |
| 5.8 | 0 | 8 | 13 | 41 | 20 | 13 | 3 | 21 | 202 | 25 |
| 6.1 | 3 | 9 | 33 | 5 | 80 | 16 | 19 | 54 | 208 | 23 |
| 15.0 | 64 | 93 | 25 | 54 | 88 | 71 | 26 | 75 | 126 | 54 |
| 26.9 | 92 | 92 | 20 | 79 | 88 | 94 | 65 | 92 | 75 | 72 |
| 50.5 | 100 | 100 | 93 | 100 | 100 | 100 | 97 | 100 | 4 | 99 |
| 88.4 | 100 | 100 | 95 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 2 | 99 |
| 160.4 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 0 | 100 |
| | | | Nombre d'insectes émergés vivants du lot témoin non traité | | | | | | | |
| | | | 40 | 120 | 25 | 31 | 31 | 24 | 271 | |

Le tableau 2 montre qu'un produit CT de 160 gh.m⁻³ aboutit à une mortalité de 100 % pour tous les stades de développement de Sitophilus Granarius et que, dès les valeurs de CT supérieures à 50 gh.m⁻³, on obtient 100 % de mortalité pour la majorité des stades.

- 10 L'efficacité pesticide du DMDS vis à vis de l'organisme pathogène Sitophilus Granarius est évaluée en terme de produit CT à environ 100 ghm⁻³ (CT utile).

B - Cas de Sitophilus Orizae

Dans les mêmes conditions d'essais, cette fois sur les organismes de type Sitophilus

- 15 Orizae, on obtient des résultats similaires. L'efficacité pesticide du DMDS vis à vis de l'organisme pathogène Sitophilus Orizae est évaluée en terme de produit CT à environ 100 ghm⁻³ (CT utile).

Exemple 3

Dans cet exemple, on utilise du DMDS formulé en solution à 30% dans un ester méthylique d'huile de colza (Radia[®]7961 fourni par la société OLEON). Son efficacité est étudiée dans un silo de grains de blé en suivant son adsorption sur les grains en
5 fonction du temps après son application par nébulisation.

Matériel et méthode

Température : 20°C

Enceinte :

- 10 - volume total : 3l
- hauteur totale : 28 cm
- remplissage de 1 kg de grains de blé, soit une hauteur de 15 cm

On introduit 90 mg de DMDS pur en solution dans 210 mg de Radia[®]7961 par 2 pulvérisations successives au moyen d'un nébulisateur. L'enceinte est immédiatement
15 agitée mécaniquement de manière à homogénéiser rapidement la concentration en gaz dans la masse traitée.

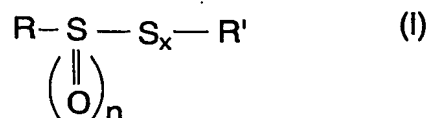
Les concentrations en DMDS dans l'atmosphère de l'enceinte sont suivies pendant 5 jours par analyse SPME-CG-SM , La figure 1 illustre la concentration de DMDS dans l'atmosphère de l'enceinte en fonction du temps pendant les 30 premières heures. On
20 observe que la concentration en DMDS dans l'atmosphère de l'enceinte diminue régulièrement au cours des 5 premières heures pour atteindre la valeur de 3gm⁻³ qui reste constante ensuite durant les 5 jours. Le produit CT utile de 100 ghm⁻³ correspondant à une efficacité optimale du DMDS, est atteint après 30 heures de traitement dans les conditions d'application de l'invention.

25

30

REVENDICATIONS

1. Traitement pesticide des denrées stockées, des enceintes, des structures et des œuvres d'art, caractérisé en ce que l'on applique par nébulisation au moins un composé soufré volatil de formule générale :



dans laquelle R représente un radical alkyle ou alcényle contenant de 1 à 4 atomes de carbone, n est égal à 0, 1 ou 2, x est un nombre allant de 0 à 4, et R' représente un radical alkyle ou alcényle contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou, seulement si n = x = 0, un atome d'hydrogène.

2. Traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que les radicaux R et R' du ou des composé(s) de formule (I) sont choisis parmi les radicaux méthyle, propyle, allyle et 1-propényle.

3. Traitement selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le nombre n du ou des composé(s) de formule (I) est égal à zéro.

4. Traitement selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé soufré est un disulfuré.

5. Traitement selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé soufré est le DMDS.

6. Traitement selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le composé soufré est appliqué par nébulisation sous la forme d'une émulsion aqueuse, d'une microémulsion ou d'une solution dans un solvant biodégradable.

7. Traitement selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le produit CT de la concentration en composé soufré appliqué et du temps pendant lequel on laisse agir le composé, pour obtenir une destruction totale des organismes visés, est compris entre 20 et 200 ghm⁻³.

Figure 1